

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛金属水素化物の水溶液にアルカリを添加して安定化させる方法であって、該水溶液中の鉛金属水素化物の含有量を30重量%以上とし、かつ、アルカリの含有量を2.5重量%以上とすることを特徴とする鉛金属水素化物水溶液の安定化方法。

【請求項2】 前記水溶液中の鉛金属水素化物の含有量に対する水の含有量の比率（重量比）を0.5～2.2とすることを特徴とする請求項1に記載の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法。

【請求項3】 前記アルカリが水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることを特徴とする請求項1又は2に記載の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は鉛金属水素化物の水溶液を安定化させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現代社会において、水素は合成化学工業や石油精製などに多量に利用されている重要な化学原料である。一方、将来におけるエネルギー問題と環境問題を解決するために、クリーンなエネルギーとしての水素利用技術は重要な位置を占めると考えられ、水素を貯蔵し、それを燃料として稼働する燃料電池の開発が進められている。

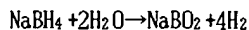
【0003】かかる燃料電池はガスで作動する電池であり、その際、水素と酸素との反応から得られるエネルギーを直接電気エネルギーに変換する。このような燃料電池は従来の燃焼エンジンに比べてきわめて高い効率を有するため、燃料電池を有する自動車はZEV(Zero Emission Vehicle)と称されている。

【0004】一方、水素の貯蔵法としては、圧縮してボンベに貯蔵する方法、冷却して液体水素とする方法、活性炭に吸着させる方法、水素吸蔵合金を利用する方法が提案されている。これらの方法の中で燃料電池自動車などの移動媒体には水素吸蔵合金が主要な役割を果たすと考えられている。しかし、水素吸蔵合金に関しても、合金であるが故の重さ（単位重量当たりの吸蔵量が小さいこと）、吸蔵放出の繰り返しによる劣化（合金の微粉化や構造変化）、希少金属を含む場合にはその資源確保等、克服すべき課題は多い。

【0005】そこで近年注目を集めているのが、パワーボール社から提案されている岩塩型アルカリ水素化物（水素化ナトリウム）を加水分解させて水素を発生させる方法である。水素化ナトリウムは水と接触すると激しく反応して水素を発生するため、水素化ナトリウムを樹脂皮膜でコートしておき、この皮膜を切断することによって水素を発生させている。しかしながら、水素化ナトリウムから発生できる水素量は最大8.8重量%（水素化ナトリウム1gあたり）であり、燃料電池自動車の燃料と

するにはエネルギー密度が必ずしも十分ではないという問題を有していた。また、岩塩型アルカリ水素化物は水と接触すると激しく反応するために、安全性の面からも問題となっていた。

【0006】このような背景の下で、新たな水素発生源として、水溶性の鉛金属水素化物である水素化ほう素ナトリウムが注目されてきた。水素化ほう素ナトリウムからは以下の加水分解反応：



10 等にしたがって水素が発生する。そして、水素化ほう素ナトリウムから発生できる水素量は最大21.3重量%（水素化ほう素ナトリウム1gあたり）であり、上記水素化ナトリウムを用いた方法に比べて水素発生量が2倍以上となるため、燃料電池自動車に要求されるエネルギー密度を満足することとなる。このような水素化ほう素ナトリウムの加水分解は触媒の存在下で促進されることが知られており、"An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst", S.C. Amendola et al., Journal of Power Sources, vol. 11, p. 186-189 (2000)には、20% NaBH₄及び10% NaOHを含有する水素化ほう素ナトリウム水溶液にルテニウム系触媒を接触させて水素を発生させる方法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の鉛金属水素化物の水溶液を用いる水素の発生方法においては、かかる水溶液を触媒に接触させていない状態においても少量の水素が発生してしまい、触媒との接触の有無による水素発生量のコントロールが困難であるという点において問題があった。

【0008】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、鉛金属水素化物の水溶液を安定化せしめ、触媒と接触していない状態（以下、場合により「触媒非接触状態」という）においてはその水溶液からの水素の発生を十分に防止することが可能な方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、鉛金属水素化物の水溶液中の鉛金属水素化物の含有量を30重量%以上とし、更にそこに2.5重量%以上の含有量となるようにアルカリを添加することによって鉛金属水素化物水溶液を十分に安定化させることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法は、鉛金属水素化物の水溶液にアルカリを添加して安定化させる方法であって、該水溶液中の鉛金属水素化物の含有量を30重量%以上とし、かつ、アルカリの含有量を2.5重量%以上とすることを特徴とする方法である。

【0011】本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法においては、鉛金属水素化物の水溶液が安定化され、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生が十分に防止される。このように鉛金属水素化物の水溶液が安定化される理由は定かではないが、鉛金属水素化物の水溶液中にアルカリが添加されることによってその水溶液中のプロトン (H^+) 量が減少し、更に水溶液中の鉛金属水素化物の濃度を高くしかつアルカリを添加することによって相対的に水の含有量も減少することから、前記加水分解反応において鉛金属水素化物中の H^- と反応して水素となり得る水中のプロトン量が減少して触媒非接触状態における水素の発生が十分に抑制されると本発明者らは考えている。

【0012】また、本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法においては、前記水溶液中の鉛金属水素化物の含有量に対する水の含有量の比率（水の含有量／鉛金属水素化物の含有量）（重量比）を0.5～2.22とすることが好ましい。この比率が上記下限未満では、かかる水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。他方、この比率が上記上限を超えると、かかる水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されない傾向にある。

【0013】更に、本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法においては、前記アルカリが水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであることが好ましい。このような強アルカリを使用すれば、鉛金属水素化物水溶液中の H^- の量がより効率良く減少し、触媒非接触状態における水素の発生がより確実に抑制される傾向にある。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0015】本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法においては、鉛金属水素化物の水溶液中の鉛金属水素化物の含有量を30重量%以上とし、更にそこに2.5重量%以上の含有量となるようにアルカリが添加される。それによって鉛金属水素化物の水溶液が十分に安定化され、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生が十分に防止される。

【0016】このような鉛金属水素化物としては、水素の含有率が高く、触媒と接触させた際に水素が効率良く生成されることから $NaBH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、 $LiBH_4$ 、 $LiAlH_4$ 、 KBH_4 、 $KAlH_4$ 、 $Mg(BH_4)_2$ 、 $Ca(BH_4)_2$ 、 $Ba(BH_4)_2$ 、 $Sr(BH_4)_2$ 及び $Fe(BH_4)_2$ が好ましい。かかる鉛金属水素化物は単一種類で用いられてもよく、複数種類を組合せて用いてもよい。なお、 $NaBH_4$ は低コストでそれ自身の水との反応性が比較的低く、水素発生量の理論容量が21.3wt%と高いことから、鉛金属水素化物としては $NaBH_4$ がより好ましい。

【0017】また、本発明にかかるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、メタほう酸ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化バリウム等の強アルカリが好適に使用され、中でも水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。このようなアルカリを使用すれば、鉛金属水素化物水溶液中の H^- の量がより効率良く減少し、触媒非接触状態における水素の発生がより確実に抑制される傾向にある。なお、このようなアルカリは、単一種類のみで用いてもよく、複数種類を組合せて用いてもよい。

【0018】そして、本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法においては、鉛金属水素化物の水溶液中の鉛金属水素化物の含有量を30重量%以上とする必要があり、30～50重量%とすることがより好ましい。鉛金属水素化物の含有量が30重量%未満ではアルカリを添加してもその水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されず、他方、50重量%を超えるとその水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。なお、使用する鉛金属水素化物の水に対する溶解度が上記上限より低い場合は、鉛金属水素化物の含有量は溶解度より低いことが好ましい。

【0019】また、本発明においては、鉛金属水素化物の水溶液中のアルカリの含有量を2.5重量%以上とする必要があり、2.5～35重量%とすることがより好ましい。アルカリの含有量が2.5重量%未満ではその水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されず、他方、35重量%を超えるとその水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。なお、使用するアルカリの水に対する溶解度が上記上限より低い場合は、アルカリの含有量は溶解度より低いことが好ましい。

【0020】更に、本発明においては、鉛金属水素化物の水溶液中の水の含有量を35～67重量%とすることがより好ましい。水の含有量が67重量%を超えるとその水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されず、他方、35重量%未満ではその水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にある。

【0021】また、本発明においては、鉛金属水素化物水溶液中の鉛金属水素化物の含有量に対する水の含有量の比率（水の含有量／鉛金属水素化物の含有量）（重量比）を0.5～2.22とすることが好ましい。この比率が0.5未満ではかかる水溶液を触媒に接触させて水素を発生させる際に加水分解に寄与する水が少なく、十分な水素発生量が達成されない傾向にあり、他方、2.

22を超えとかかる水溶液を触媒に接触させていない状態における水素の発生が十分に防止されない傾向にある。

【0022】本発明の錯金属水素化物水溶液の安定化方法においては、上記含有量となる量の錯金属水素化物を含有する水溶液に上記含有量となる量のアルカリを添加することによってその水溶液は安定化され、触媒と接触していない状態においてはその水溶液からの水素の発生が十分に防止されるが、その際の水溶液の温度は50℃以下であることが好ましい。水溶液の温度が50℃以下であれば、その水溶液からの水素の発生がより確実に防止される傾向にある。また、錯金属水素化物水溶液を安定に維持する際には上記の錯金属水素化物水溶液とアルカリ以外の成分が含有されていてもよく、このような成分としては反応に不活性なガス（窒素、CO₂、Ar等）が挙げられる。

【0023】なお、上記本発明の安定化方法によれば錯金属水素化物水溶液を安定に、すなわち水素の発生を十分に防止した状態に100時間超という長期間にわたって維持することが可能となるが、その錯金属水素化物水溶液から水素を発生させる方法は特に制限されず、例えば上記錯金属水素化物水溶液を触媒に接触させることによって錯金属水素化物が加水分解され、十分量の水素を発生させることができる。

【0024】このような触媒としては、(i) 金属ハロゲン化物からなる水素発生触媒や(ii) 貴金属と金属酸化物又は炭素質材料とからなる水素発生触媒が好ましく使用され、(i) の触媒にかかる金属ハロゲン化物としては塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化ルテニウム等の金属塩化物がより好ましい。

【0025】また、(ii) の触媒にかかる金属酸化物としては貴金属元素（Pt, Pd, Rh, Ru, Au等）、卑金属元素（Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W等）、メタロイド元素（Si, Ge, As, Sb等）の単独酸化物又は複合酸化物が挙げられ、中でも酸化チタン、酸化ニッケル、酸化セリウム、ゼオライト、アルミナ、ジルコニア、酸化ケイ素、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化亜鉛、酸化銅が好ましい。更に、このような金属酸化物としてはリチウムを含有する複合金属酸化物であることがより好ましく、コバルト酸リチウム（LiCoO₂）、ニッケル酸リチウム（LiNiO₂）、マンガン酸リチウム（LiMnO₂、LiMn₂O₄）、バナジン酸リチウム（LiVO₂、LiV₂O₄）、クロム酸リチウム（LiCrO₂）等のリチウム含有複合金属酸化物が特に好ましい。また、(ii) の触媒にかかる炭素質材料としては、活性炭、黒鉛、活性炭チャー、コークス、ハードカーボン（難黒鉛化炭素）、ソフトカーボン（易黒鉛化炭素）が好ましい。更に、(ii) の触媒にかかる貴金属としてはPt, Pd, Rh, Ru, Ir, O

s, Au, Agが挙げられ、中でも白金族元素（Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os）が好ましい。このような貴金属を前記金属酸化物又は炭素質材料と共存させて触媒として使用することにより、貴金属の触媒作用と前記金属酸化物又は炭素質材料の触媒作用との相乗効果によって錯金属水素化物の加水分解がより効率良く進行し、水素発生量がより向上する傾向にある。

【0026】なお、前記の貴金属と金属酸化物又は炭素質材料との共存の形態は、金属酸化物又は炭素質材料を担体としてその担体に貴金属を担持せしめたものでも、両者が混合したもの等でもよいが、前者の方が触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましく、中でもリチウム含有複合金属酸化物からなる担体に貴金属を担持せしめたものが特に好ましい。また、上記の担体が平均粒径1000μm以下の粒子で貴金属が平均粒径100nm以下の微粒子であると、触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましい。更に、上記触媒中の貴金属の含有率は、触媒の全重量を基準にして0.01~20重量%であることが好ましく、0.5~5重量%であることがより好ましい。貴金属の含有率が0.01重量%未満では貴金属による触媒作用が十分に得られない傾向にある。なお、上記触媒の形状は特に制限はなく、粉末状、ペレット状、モノリス状、板状、繊維状等の形状を使用条件に応じて選択することができる。

【0027】また、上記金属酸化物又は炭素質材料に貴金属を共存せしめる方法は特に制限されず、例えば、貴金属及び／又は貴金属前駆体（貴金属のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、アセチルアセトナート、テトラアンミン塩、アルコキシド等）を用いていわゆる含浸法、沈澱法、混練法、イオン交換法等の技法によって上記金属酸化物又は炭素質材料からなる担体に貴金属を担持せしめて触媒を得ることが可能であるが、国際公開番号WO99/10167号公報に記載の超臨界流体を用いた超臨界法によって触媒を得ることが好ましい。二酸化炭素等の超臨界流体を用いることによって貴金属が10nm以下（特に好ましくは1nm以下）という微細な粒子サイズでかつ貴金属単体として担体に分散担持されるため、触媒活性がより向上し、それによって水素発生速度及び水素発生量がより顕著に向上する傾向にある。更に、上記のようにして貴金属及び／又は貴金属前駆体を担体に担持せしめた後、必要に応じて窒素もしくは空気中での焼成処理、及び／又は、水素もしくは一酸化炭素もしくは炭化水素（メタン、アセトアルデヒド等）含有雰囲気中での還元処理を施すことが好ましい。このような焼成処理、還元処理の条件は特に制限されないが、例えば350~1000℃の温度で1~10時間加熱するといった条件が採用される。

【0028】錯金属水素化物水溶液から水素を発生させる反応系には、上記の錯金属水素化物水溶液と触媒以外の成分が含有されていてもよく、このような成分として

は反応に不活性なガス(窒素、 CO_2 、Ar等)が挙げられる。また、水素を発生させる際には酢酸、しょう酸、炭酸、乳酸等の有機酸や、塩酸、硫酸、硝酸、亜硫酸、硫化水素、燐酸等の無機酸を含有させてもよく、その場合は水溶液中のアルカリより多量の酸を添加することが好ましい。一方、酸素が存在すると発生した水素が燃焼し易くなる傾向にあるのでなるべく排除したほうがよい。

【0029】鉛金属水素化物水溶液から水素を発生させる際の反応条件は特に制限されないが、温度は0～200℃が好ましく、10～80℃がより好ましい。反応温度が0℃より低いと水が凍結して水素発生速度が低下する傾向にあり、他方、200℃より高いと加圧条件下であっても水が水蒸気になり易く水素の発生速度が低下する傾向にある。

*【0030】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0031】実施例1～7及び比較例1～5

表1に示す組成の鉛金属水素化物水溶液5mlを容量100mlの三角フラスコに詰めた後、表1に示す温度で同じく表1に示す時間保持し、柴田科学製ガス分析装置(商品コード:6071-4)におけるメスビューレットの水面変化よりその間の水素発生量を求めた。測定により得られた水素発生量を表1に示す。

【0032】

【表1】

実施例・比較例	鉛金属水素化物水溶液の組成				水素発生量 [ml](温度,時間)
	NaBH_4 [重量%]	NaOH [重量%]	H_2O [重量%]	$\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$ [重量比]	
比較例1	20	8	72	3.6	11 (50℃,4時間後)
実施例1	30	7	63	2.1	0 (50℃,100時間後)
実施例2	40	6	54	1.35	0 (50℃,100時間後)
実施例3	50	5	45	0.9	0 (50℃,100時間後)
比較例2	30	0	70	2.33	97 (22℃,3分後)
比較例3	30	0.0028	69.997	2.33	240 (50℃,30分後)
比較例4	30	0.28	69.72	2.32	3 (50℃,30分後)
比較例5	30	2.8	67.2	2.24	5 (50℃,100時間後)
実施例4	30	3.5	66.5	2.22	0 (50℃,100時間後)
実施例5	30	21	49	1.63	0 (50℃,100時間後)
実施例6	30	35	35	1.17	0 (50℃,100時間後)
実施例7	50	2.5	47.5	0.95	0 (50℃,100時間後)

【0033】表1に示した結果から明らかなように、鉛金属水素化物の含有量を30重量%以上としかつアルカリの含有量を2.5重量%以上とする本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法によれば、50℃という温度条件下であっても100時間にわたって水素の発生が確実に防止されることが確認された。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の鉛金属水素

※素化物水溶液の安定化方法によれば、鉛金属水素化物の水溶液が触媒と接触していない状態においてその水溶液からの水素の発生を十分に防止することが可能となる。従って、本発明の鉛金属水素化物水溶液の安定化方法は、鉛金属水素化物を燃料電池の水素供給源として利用する際に触媒との接触の有無によって水素発生をコントロールする上で非常に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 河合 泰明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 林 宏明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(6)

特開 2002-201001

(72)発明者 松本 信一
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 中西 治通
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
Fターム(参考) 5H027 AA02 BA13